

ACCESSION NUMBER: 1984:612585 CAPLUS  
DOCUMENT NUMBER: 101:212585  
TITLE: Antibacterial synthetic fibers  
PATENT ASSIGNEE(S): Teijin Ltd., Japan  
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DOCUMENT TYPE: Patent  
LANGUAGE: Japanese  
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1  
PATENT INFORMATION:

| PATENT NO.             | KIND | DATE     | APPLICATION NO. | DATE     |
|------------------------|------|----------|-----------------|----------|
| -----                  | ---  | -----    | -----           | -----    |
| JP 59100715            | A2   | 19840611 | JP 1982-208648  | 19821130 |
| PRIORITY APPLN. INFO.: |      |          | JP 1982-208648  | 19821130 |

AB Synthetic fibers containing 0.1-30% poly(p-vinylphenol) (I) [24979-70-2] or halogenated I are antibacterial and useful for socks, underwear, and carpets. Thus, a mixture containing I and poly(ethylene terephthalate) was melted and drawn to give fibers (containing 5% I) with excellent antibacterial property.

PAT-NO: JP359100715A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59100715 A  
TITLE: ANTIMICROBIAL SYNTHETIC FIBER  
  
PUBN-DATE: June 11, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME             | COUNTRY |
|------------------|---------|
| HIDAKA, NAGAFUMI |         |
| ASANO, TAKAMASA  |         |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME       | COUNTRY |
|------------|---------|
| TEIJIN LTD | N/A     |

APPL-NO: JP57208648  
APPL-DATE: November 30, 1982

INT-CL (IPC): D01 F 006/92

US-CL-CURRENT: 424/402

ABSTRACT:

PURPOSE: Antimicrobial synthetic fibers, containing a specific amount of poly-p- vinylphenol, having improved lasting antimicrobial action without causing disorder in the skin, and suitable for clothing, e.g. socks and stockings and underwear, etc. and medical use in hospitals and carpets, etc.

CONSTITUTION: Antimicrobial synthetic fibers containing 0.1-30wt% poly-p- vinylphenol of the formula (n is preferably an integer 10-200). Preferably, the fiber fineness of the synthetic fibers is preferably  $\leq 20$  deniers, and the strength is  $\geq 2.5$ g/denier. Polyethylene terephthalate or polybutylene terephthalate, etc. is used as the polyester.

COPYRIGHT: (C)1984, JPO&Japio

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

①① 特許出願公開

①② 公開特許公報 (A)

昭59-100715

①③ Int. Cl.<sup>3</sup>  
D 01 F 6/92

識別記号

庁内整理番号  
6791-4L

④③ 公開 昭和59年(1984)6月11日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

④④ 抗菌性合成繊維

①② 発明者 浅野隆正

松山市北吉田町77番地帝人株式  
会社松山工場内

①③ 特 願 昭57-208648

①④ 出 願 昭57(1982)11月30日

①⑤ 出 願 人 帝人株式会社

①⑥ 発 明 者 日高修文

大阪市東区南本町1丁目11番地

松山市北吉田町77番地帝人株式  
会社松山工場内

①⑦ 代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

抗菌性合成繊維

2. 特許請求の範囲

1. ポリパラベンニールフェノールを0.1～30重量%含有することを特徴とする抗菌性合成繊維。
2. 合成繊維がポリエステルからなる特許請求の範囲第1項記載の抗菌性合成繊維。
3. 単糸繊度が20デニール以下である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の抗菌性合成繊維。
4. 強度が2.5 g/den以上である特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の抗菌性合成繊維。
5. ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである特許請求の範囲第2項記載の抗菌性合成繊維。
6. ポリエステルがポリブチレンテレフタレー

トである特許請求の範囲第2項記載の抗菌性合成繊維。

3. 発明の詳細な説明

本発明は抗菌性を有する合成繊維に関する。

ポリアミドあるいはポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートで代表される飽和ポリエステルなどは、多くの優れた特性を有しているために衣料用繊維、工業用繊維、フィルム、その他多くの分野において使用されており、その特性の改善により更に用途の拡大が期待されている。特に近年においては衣料等の衛生面に対する関心の高まりから防汚加工、防臭加工、と共に抗菌性付与についての要求が高まってきている。例えば、水虫菌等は、汗、皮脂、あか等の代謝物が付着、蓄積し易い場所、特に靴下、靴等によつて高湿になり易い足裏、足の指の間等に寄生し、繁殖する。しかも一旦、感染するとその完全な治療はなかなか困難である。またカーペットにおいては特に軍靴や、サイドボード等の裏側や下側になる場所におい

FROM  
ORAL  
TRANSLATION.

...  
bacteria  
found  
in  
dust,  
on  
skin,  
in  
carpet,  
etc...

て微生物が繁殖し易いことが知られており、衛生上問題となるこれらの微生物の発生を防ぐのは容易でない。そこで繊維そのものの機能を改善し、抗菌性を付与することが望まれるようになってきている。

従来、抗菌性付与の技術としては成型加工された繊維製品に抗菌剤、若しくは抗菌剤を含む樹脂、糊剤等をコーティングしたり、周期的にスプレーしたりする方法が用いられていた。これらコーティング、スプレー法の場合には効果は直接的であるが、洗濯等に対する耐久性は乏しく、また使用した抗菌剤が、該繊維製品に接触する人の皮膚に移り、皮膚障害を起こす事例も報告されている。

このような事情から持続性があり、尚かつ抗菌剤による皮膚障害の心配もない抗菌性付与技術の開発が望まれているが、そのためには合成繊維ポリマーそのものに抗菌性機能を付与するか、若しくはポリマーに抗菌性を有する剤をブレンドすることが考えられる。例えば特開昭

45-25386号公報や特開昭45-11837号公報にはナフチオレート系抗菌剤等をナイロンにブレンドして紡糸することが示されている。しかしながら、この場合にも洗濯回数が増えると抗菌剤が脱落して抗菌性能が不十分であると言われている。一方、ポリアミド、飽和ポリエステルなどの合成ポリマーの場合、溶融成型温度が260～330℃にも達するため、通常の抗菌剤を溶融成型時にブレンドしたのでは、抗菌剤が熱分解してしまい、まったく実用に供することができない。更に衣料用や、インテリア用等に使用する合成繊維は単糸繊度も小さく、しかも強度も2.5g/den以上、好ましくは3g/den以上が望まれるが、このような物性を満足するためには、使用する抗菌剤が、該合成ポリマーに対し親和性を有することが必要である。かかる見地から、従来より260～330℃と云った高温でも熱分解せず、しかも、合成ポリマーとの親和性が良好な抗菌性添加剤の開発が要望されていたのであるが、これまで、その

実現をみるに至っていなかった。

本発明者らは、以上のような業界の要望を実現すべく鋭意検討した結果、抗菌性添加剤としてポリパラベンニールフェノールを用いるのが好適であることを見出し、本発明に到達したものである。即ち、本発明はポリパラベンニールフェノールを0.1～30重量％含有することを特徴とする抗菌性合成繊維である。

本発明で言う、合成繊維は繊維形成性のある合成ポリマーからなる繊維で例えばポリアミド繊維、ポリエステル繊維などをあげることができるが、なかでも特に飽和ポリエステル繊維が好ましい。

飽和ポリエステルを構成する酸成分としてはテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、メチルテレフタル酸、メチルイソフタル酸等の如き芳香族ジカルボン酸類、コハク酸、ア

ジピン酸、セバチン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸類、シクロヘキサレンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸類、ε-オキシカプロン酸、オキシ安息香酸、ヒドロキシエトキシ安息香酸等の如きオキシカルボン酸類等が例示され、これらのうち芳香族ジカルボン酸類が好ましく、殊にテレフタル酸が好ましい。また、上記飽和ポリエステルにおいて、酸成分がジカルボン酸である場合のグリコール成分としてはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジメチロール等が例示され、これらのうち特にエチレングリコール、テトラメチレングリコールが好ましい。

また、グリコール成分の一部としてポリオキシアルキレングリコールを使用することも可能であり、例えばポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシ

テトラメチレングリコール及びこれらの共重合体が例示される。ポリオキシアルキレングリコールを使用する場合、その平均分子量は好ましくは500～5000、より好ましくは600～4000、特に好ましくは800～3000であり、その使用量は共重合ポリエステル中5～85重量％程度、好ましくは10～80重量％、より好ましくは15～75重量％程度共重合される量である。このポリオキシアルキレングリコールを共重合した共重合ポリエステルはブロック共重合体であることが好ましい。

また、前記飽和ポリエステルには、実質的に熱可塑性である範囲内（例えば全酸成分に対し1モル％以下）で、3官能以上の化合物例えばトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリツト酸、ピロメリツト酸等が、また単官能化合物例えばベンゾイル安息香酸、ジフェニルカルボン酸等が共重合されている。また必要に応じて添加剤、例えば着色剤、熱消剤、安定剤、阻電剤等を配合して

く、添加量が30重量％を超えると合成ポリマーの繊維形成が著しく困難になつてくる。抗菌性及び得られる繊維の物性面から特に好ましい添加量は1乃至15重量％である。かかるPVPは合成ポリマーの成型に際し、溶融状態にある合成ポリマーに添加してもよく、一旦固化し粉粒体となした合成ポリマーをエクストルーダー等により再溶融して成型する際に添加してもよい。この添加に際して、合成ポリマーとPVPとが280℃以上の高温で併存する時間、即ち滞留時間が特に重要である。例えばポリエステルのPVPを添加し、280℃で5分以上攪拌するとポリエステルの粘度は著しく高くなり、到底溶融成型により繊維を形成するのが困難な状態となる。このことから本発明において使用するPVPは単にポリエステル中に混合されているのみでなく、何らかの化学的な相互作用を及ぼしあっていると推測される。そこで、本発明において好ましいPVPの添加条件は、合成ポリマーの溶融滞留時間を5分以内にすることである。

あつてもよい。抗菌性添加剤として使用するポリバレービニールフェノール（以下、PVPと書く）の化学構造式は次の(II)式で表わすことができる。



ここでnは3以上の整数であればよいが、合成ポリマーへのブレンド性及び耐洗滌性等の面から好ましいnの値は10乃至200である。(II)式で表わされるPVPは難燃性を付与するためにベンゼン環又は直鎖部の水素原子を塩素、臭素等のハロゲンあるいはハロゲン化物で一部置換されてあつてもよい。また直鎖部の水素原子がメチル基等で置換された構造をとつていてもよい。更にPVPは、共重合成成分として、エチレンプロピレン、スチレン等を含んでいてもよい。本発明においてはかかるPVPを合成ポリマーに対し0.1～30重量％添加する。添加量が0.1％未満では抗菌性の効果をあげるのがむづかし

更に最も好ましくは溶融滞留時間を3分以内にすることである。通常、合成ポリマー粉粒体をエクストルーダー等で再溶融して繊維を製造する設備での溶融滞留時間は4～8分位であり、本発明で使用するPVPは通常の場合、添加量を約1重量％以下に押さえ、しかも温度も低目に設定し、エクストルーダーの攪拌練り効果を少なくする等の処置をとらない限り、良好な繊維を形成することはできない。しかもこれだけの処置をとつても、紡糸調子を数日を越える期間に渡つて安定に維持することは容易ではない。

かかる理由から、本発明の合成繊維を製造するに際しては、合成ポリマー粉粒体をエクストルーダー等で再溶融して繊維を製造する場合でも、一旦該合成ポリマーを溶融させた後、PVPと該合成ポリマー溶融物との併存滞留時間が0.5～3分となるように添加設備を工夫して添加するのが最も好ましい。本発明の合成繊維のなかでも、特にポリエステル繊維は優れた抗菌

性能を有し、強度が高く、更に屈曲摩耗耐久性に優れているという付加的効果を有する。更に特許すべきことは、通常の抗菌性繊維が染色や洗濯に伴ない繊維表面から抗菌剤が脱落しその性能が落ちる傾向があるのに、本発明の繊維ではこのような傾向はほとんど観察しえないということである。

本発明の合成繊維は靴下、下着等の衣料用や病院での医療用等に好適に使用しうる。更にカーベット等のインテリア用途に使用するとき、耐疲労性等にすぐれているため好ましく使用できる。また本発明の繊維は単独で用いてもよく、他の繊維と混合して使用することによつても抗菌性を保持しながら使用することもできる。

以下、実施例により本発明の説明を行なう。実施例中、抗菌性能は次の方法により行なつた。

内径8.9 cmのシャーレにサブロー培地を入れ、その上に水虫菌(トリコフィトン、メントグラフィテス)液を添加し、その上に評価用糸より

にてポリエチレンテレフタレート溶融ポリマーに添加混合される。ギヤーポンプ(A)から紡糸口金までのポリマー滞留時間は1分45秒である。またギヤーポンプ(A)から紡糸口金までは加熱媒体により温度295℃に保温されている。ギヤーポンプ(A)で計量されるポリエチレンテレフタレートとPVPの混合物は毎分40gであり、ギヤーポンプ(B)で計量されるPVPは毎分2gであつた。紡糸口金は24の孔をもち、各孔の径は0.3 mm/mφであつた。該口金から吐出されてくるPVPを含むポリエチレンテレフタレートの糸状物は毎分500 mmで紡糸捲取機に捲きとり、未延伸糸を得た。次いで、この未延伸糸を80℃の加熱下に3.5倍に延伸し、更に180℃で熱処理した。製糸評価は5日間にわたつて行なわれたが、特に問題なく良好な延伸糸が得られた。この延伸糸は強度4.8 g/de、伸度28%であり、良好な糸物性を有していた。これらの糸をメリヤス織地としS0サンプルを得た。更にこのメリヤス織地を25℃の水中で水に対し

なるメリヤス織地を真径3 cmに切抜いたサンプルを置き、28℃、70%RH雰囲気中に静置して10日間培養し、サンプルのまわりの阻止帯の幅の大きさを測定した。また、実施例中の部は重量部を表わし、極限粘度は溶媒としてテトラクロルエタンとフェノールとを4:6で混合した混合溶媒を用いて35℃で測定した値より求めた。

#### 実施例1

極限粘度0.7のポリエチレンテレフタレートを180℃にて4時間加熱し乾燥した後、エクストルーダー(Ⅰ)から約290℃の溶融ポリマーとして押出し、ポリマー導管を通した後、ギヤーポンプ(A)で計量し紡糸パンクを通して紡糸口金よりポリマーを吐出する。一方、PVP(丸管石油精製PVP #7324分子量約2万)を220℃で別のエクストルーダー(Ⅱ)で溶融する。このエクストルーダー(Ⅱ)から押出されPVPはギヤーポンプ(B)で計量した後、ギヤーポンプ(A)の直前

で合成洗剤を入れ100時間攪拌したのちのサンプルS1を得た。これらのサンプルについての抗菌性能の評価結果を次表に示す。

| サンプル | PVP含量 | 洗濯処理      | 抗菌性能<br>阻止帯幅(mm) |
|------|-------|-----------|------------------|
| S0   | 5重量%  | —         | 菌株発育せず           |
| S1   | #     | 25℃×100時間 | #                |

#### 比較例1

PVPを使用しなかつた(即ちエクストルーダー(Ⅱ)を停止し、ギヤーポンプ(B)を停止した)以外は全く実施例1と同様にして得た延伸糸は強度が4.7 g/de、伸度が32%であつた。これらの糸をメリヤス織地としてT0サンプルを得た。このサンプルについての抗菌性能の評価結果は以下であつた。

| サンプル | PVP含量 | 洗濯処理 | 抗菌性能<br>阻止帯幅(mm) |
|------|-------|------|------------------|
| T0   | 0     | —    | 5                |

## 実施例 2

低限粘度 0.7 のポリエチレンテレフタレート 95部を180℃にて4時間加熱し、乾燥した後、PVP（丸善石油精製 PVP 井7324 分子量約2万）5部をブレンドしエクストルーダーから295℃で押出し、毎分40gで孔数24、孔径0.3mm/mφの紡糸口金を吐出した。このブレンド物がエクストルーダーの溶融ゾーンを通過してから紡糸口金を出るまでの平均滞留時間は4分48秒であつた。紡糸口金から吐出されてくる糸状物は毎分5.00mで紡糸捲取機により巻きとり未延伸糸を得た。次いで、この未延伸糸を80℃の加熱下に3.5倍に延伸し、更に180℃で熱処理した。製糸評価は4時間は可能であつたが、その後は紡糸工程でのデニール斑の発生が多くなり良好な延伸糸は得られなかつた。良好な延伸糸の強度は3.8g/deであり、伸度は28%であつた。このサンプルの抗菌性能では菌株発育なく良好であつた。

## 実施例 3～7 比較例 2～4

実施例1及び2において滞留時間とPVP添加量を変更して得たポリエステル糸の評価結果を次表に示す。PVP添加量が0.1～30重量%の範囲内では、製糸工程調子、抗菌性共に良好であるが、PVP添加量が0.1%未満では、抗菌性が不良となり、30重量%を越えると繊維形成性が悪化して、工程調子が悪化する。

|      | 成 型 条 件              |                   |                      |      | 結 果                       |                     |                   |
|------|----------------------|-------------------|----------------------|------|---------------------------|---------------------|-------------------|
|      | ポリエステル<br>( )内は重量部   | PVP添加量<br>( )内重量部 | PVP/ポリエステル<br>高温滞留時間 | プロセス | 工 程 調 子                   | 糸 物 性<br>強度/伸度      | 抗 菌 性<br>菌止距離(mm) |
| 実施例3 | ポリエチレンテレフタレート(70)    | 30                | 1分45秒                | 実施例1 | 1日間まで良好                   | 3.5g/de/18%         | 菌体発育せず            |
| 実施例4 | " (99)               | 1                 | "                    | "    | 1週間以上問題なし                 | 4.8g/de/30%         | "                 |
| 実施例5 | " (99)               | 1                 | 4分48秒                | 実施例2 | 2日間まで良好<br>糸の均斉性は例4に劣る    | 3.2g/de/27%         | "                 |
| 実施例6 | ポリブチレンテレフタレート(99)    | 1                 | 1分45秒                | 実施例1 | 1週間以上問題なし                 | 3.7g/de/45%         | "                 |
| 実施例7 | ポリエチレンテレフタレート(99.8)  | 0.2               | "                    | "    | 1週間以上問題なし                 | 4.8g/de/32%         | 菌体ほとんど発育せず        |
| 比較例2 | ポリエチレンテレフタレート(65)    | 32                | 4分48秒                | 実施例2 | 増粘効果大きく、全く製糸できず           | —                   | —                 |
| 比較例3 | " (65)               | 32                | 1分45秒                | 実施例1 | 8時間まではまずまず<br>但し、均斉性非常に悪い | 2.4g/de/8%<br>非常に悪い | —                 |
| 比較例4 | ポリエチレンテレフタレート(99.95) | 0.05              | 1分45秒                | 実施例1 | 1週間以上問題なし                 | 4.8g/de/32%         | 17                |

## 実施例 8

板状粘度 0.7 のポリエチレンテレフタレート  
を 180℃ にて 4 時間加熱し乾燥した後、エク  
ストルーダー(I)から約 290℃ の熔融ポリマー  
として押し出し、ポリマー導管を通した後、ギヤ  
ーポンプ(A)で計量し紡糸パックを通して紡糸口  
金よりポリマーを吐出する。一方、ベンゼン環  
の水素原子の一部をブロム化した PVP (丸善石  
油精製レジシン MB タイプ PHP 井 75123 分子量  
約 4 万) を 220℃ で別のエクストルーダー(II)  
で熔融する。このエクストルーダー(II)から押し出  
された PVP はギヤーポンプ(B)で計量した後、ギ  
ヤーポンプ(A)の直前にてポリエチレンテレフタ  
レート熔融ポリマーに添加混合される。ギヤー  
ポンプ(A)から紡糸口金までのポリマー滞留時間  
は 1 分 45 秒である。またギヤーポンプ(A)から  
紡糸口金までは加熱媒体により温度 295℃ に  
保温されている。ギヤーポンプ(A)で計量される  
ポリエチレンテレフタレートと PVP の混合物は毎分  
4.0 g であり、ギヤーポンプ(B)で計量される

PVP は毎分 2 g であつた。紡糸口金は 24 の孔  
をもち、各孔の径は 0.3 mm / mmφ であつた。該  
口金から吐出されてくる PVP を含むポリエチレ  
ンテレフタレートの糸状物は毎分 500 mm で紡  
糸撈取機に撈きとり、未延伸糸を得た。次いで、  
この未延伸糸を 80℃ の加熱下に 3.5 倍に延伸  
し、更に 180℃ で熱処理した。製糸評価は 3  
日間にわたつて行なわれたが特に問題なく良好  
な延伸糸が得られた。この延伸糸は強度 3.9  
g / de、伸度 28% であり良好な糸物性を有し  
ていた。これらの糸をメリヤス織地とし S2 サ  
ンプルを得た。更にこのメリヤス織地を 25℃  
の水中で水に対して合成洗剤を入れ 100 時間  
撈拌したのちのサンプル S3 を得た。これらの  
サンプルについての抗菌性能の評価結果を次表  
に示す。

| サンプル | PVP 含量 | 洗濯処理      | 抗 真 菌 性<br>阻止帯幅(mm) |
|------|--------|-----------|---------------------|
| S 2  | 5 重量%  | —         | 菌株発育せず              |
| S 3  | "      | 25℃×100時間 | "                   |